

Examined Published Japanese Patent Application (JP-B) No. Sho 43-8828

Title: A method for preparing polymer solution of water-soluble alkylenimine

The invention relates to an improved method for polymerizing alkylenimine, specifically to a method for producing a polyalkylenimine solution having predetermined and desired viscosity.

In the method of the invention, alkylenimine is polymerized in an aqueous medium in the presence of a polyhalo-polymerizing initiator. The invention essentially comprises the use of a combination of a polyhalo-polymerizing initiator and alkylenimine at a ratio that can provide a polymer with a desired degree of polymerization. Preferably, polymerizing reaction is carried out at the temperature between 50°C and the boiling point. The polymerizing reaction is desirably carried out at an alkylenimine: water ratio that can provide an aqueous solution containing 5-75 W/W % of polyalkylenimine. Additionally, it is advantageous to use 0.02-0.2 molal initiator per molal alkylenimine in the reaction mixture. In particular, favorable results can be obtained when ethylenimine, propylenimine, isobutylinimine, 1,2-butylenimine, and 2,3-butylenimine or a mixture thereof is polymerized.

Initiators used in the invention are one or more polyhaloalkanes and/or polyhaloalkylether represented by the following formulae:

polyhalo alkane: RX_n

[where, R is an aliphathic carbohydrate group having 1-4 carbon atoms; X is chroline and/or bromine; and n is 2-6.]

polyhaloalkylether: $X_yR'OR'X_y$

[where, R' is an aliphathic carbohydrate group having 1-3 carbon atoms; and y is 1, 2, 3 or 4.]

水性アルキレンイミンの重合体溶液を製造する方法

特 願 昭 39-4978
出 願 日 昭 39. 2. 1
発 明 者 ビリイ・ウエイン・ウイルソン
アメリカ合衆国テキサス州ブラゾ
リア・ウイスタリア・レークジャ
クソン606
出 願 人 ザ・ダウ・ケミカル・コンパニー
アメリカ合衆国ミシガン州ミッド
ランド・イースト・メインストリ
ート929
代 表 者 カルビン・エー・キャンベル
代 理 人 弁理士 浅村成久 外8名

図面の簡単な説明

図面は本発明によるアルキレンイミンの重合体の溶液粘度と種々の因子との直接関係を示すものであつて、第1図および第2図は重合開始剤に対する単量体のモル比、第3図は単量体と使用水の相対的量、第4図は反応温度、第5図および第6図は反応時間、をそれぞれ因子とする場合を示す。

発明の詳細な説明

本発明は、アルキレンイミンの改良重合方法に係わり、詳細には予測された所望の粘度を有するポリアルキレンイミン水溶液の製法に関する。

ポリアルキレンイミンは、多種多様の目的に使用される。多数の応用において、これらの重合体は水溶液で使用される。その場合用途は溶液粘度によつて決められる。従つて、所望する粘度の水溶液の調製を可能にする重合度を有する重合体を得るために、ポリアルキレンイミンの製造を正確に制御することは有利であり且つ屢々不可欠である。例えば水溶液の粘度の制御は、ポリアルキレンイミン溶液の最大の凝結活性が望まれる時不可欠である。これからの記載において言及する粘度の値は、改良オストワルド粘度計を使用して100°F(87.8℃)で測定した、重合体1重量%を含むポリアルキレンイミン水溶液の粘度の値である。

さて本発明により、一定の所望重合度を有する水性アルキレンイミン重合体の製造が可能である。本発明の方法においてアルキレンイミンは、ポリハロ重合開始剤の存在において水性媒質中で重合される。本発明の本質的特徴としては、ポリハロ重合開始剤とアルキレンイミンが、所望する重合度の重合体を提供するような相互の割合において使用されることである。重合反応を高温で行うことが望ましいことがある。好ましくは反応は50℃と水性媒質の沸点の間の温度で行なわれる。

重合反応を、5-75重量%のポリアルキレンイミンを含む水溶液を提供するようなアルキレンイミンと水の割合で行なうことが望ましい。なおまた、アルキレンイミン1モルに対し開始剤0.02-0.02モルを反応混合物中に使用することが有利である。特に良好な結果は、エチレンイミン、プロピレンイミン、イソブチレンイミン、1・2-ブチレンイミン、2・8-ブチレンイミンまたはそれらの混合物を重合する場合に得られる。

既に示したように、本発明の重合反応は、ポリハロ重合開始剤の存在において行なわれる。実質的に如何なるポリハロアルカンもしくはポリハロアルキルエーテルも反応に開始剤として役立つことができる。然しながら式



(式中、Rは1-4個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基であり、Xは塩素および/または臭素でありまたnは2-6である。)のポリハロアルカンの一種もしくは一種以上、

式



(式中R'は1-8個の炭素原子を含む脂肪族炭化水素基であり、yは1・2・8もしくは4である)のポリハロアルキルエーテルの一種もしくは一種以上、または2種もしくは2種以上のポリハロアルカンおよび/またはポリハロアルキルエーテルを重合開始剤として使用することが好ましい。最も推奨される重合開始剤は、1・2-ジクロロエタン、1・8-ジクロロプロパン、ジクロロメタン、ビス-β-クロロエチルエーテル、1・2-ジブromoエタン、クロロホルムおよびこれらの

混合物である。

本発明の方法の遂行においては、アルキレンイミンを重合温度で水と開始剤の混合物に、水中のポリアルキレンイミンの濃度が所望の濃度に達するまで、重合温度を維持する割合で連続的に都合よく添加し、また加熱により重合温度を溶液粘度が最大値に達するまで希望通りに保つこともある。この方法は、以後定量仕込法 (Constant feed method) として言及される。

然しアルキレンイミン、開始剤および水の混合物によつて重合を行ない、混合物を溶液粘度が最高値に達するまで重合温度に保つことが望まれることもある。この方法は以後全量仕込法 (full charge method) として言及される。更にまた重合反応を、開始剤の一部と共にアルキレンイミンと水の混和によつて開始し、混和物を50-65℃の温度に加熱し、開始剤の残部を加え、溶液粘度が最大値に達するまで75-95℃に反応温度を保つことが望まれるかもしれない (以後分割仕込法 (split charge method) と言う)。

既に述べたように、重合度を決めることにおける原則的因子は、開始剤とアルキレンイミンの相対的割合である。溶液粘度に寄与し得る他の因子は選択されたアルキレンイミン、選択された開始剤、溶液の濃度および重合温度である。

採用ポリハロ重合開始剤の作用は、簡単な試験手続によつて決定される。1・8-ジクロロプロパンを開始剤として使用することと1・2-ジクロロエタンを開始剤として使用することによつて製造されたポリエチレンイミンの溶液粘度の比較はこの作用を明らかにしている。1・8-ジクロロプロパンが開始剤であつた時、上述の全量仕込法によつて製造されたポリエチレンイミンの1重量%の水溶液の粘度は8.82センチストークスであつた。しかるに同じ実験において開始剤を1・2-ジクロロエタンに置き換えると溶液粘度はその結果1.21センチストークスとなつた。

使用開始剤の量を増加すると、即ち開始剤に対する単量体のモル比の大きさを減少すると、その結果重合体溶液の粘度は増加する。この増加は、溶液粘度の短かい鋭敏な増加と共に重合体の鎖の交差結合が急速におこり、続いて水に不溶性の重合生成物の生成が伴なうところにモル比が達するまで広い範囲に亘つて一様である。所望の溶液粘度を生成するに必要なモル比は、使用方法の変形

並びに前に掲げた他の三つの主要因子、即ち使用の特定開始剤、単量体濃度および温度によつて変動する。

単量体と使用する水の比は、同様に最終生成重合体の溶液粘度に影響する。使用単量体の相対的量が增加するにつれて、溶液粘度もまた増加する。

最終重合体溶液の粘度に及ぼす温度の影きようもまた実験的に決定される。重合体製造に使用される方法の変形は所望する溶液粘度を得るための最適温度に作用するであろう。全量仕込法および分割仕込法においては、70℃以下の温度が最初に発熱反応を制御するのに必要である。この最初の期間通常2時間を過ぎたならば、温度は70-100℃の範囲に保たれる。

すべての場合において、所要時間は単量体が本質的に完全に重合される時到達する溶液粘度の一定点まで試料を採取することによつて決定される。

図面は前述の論議を説明する。第1図は、使用重合開始剤に対する単量体のモル比と最終重合体溶液の粘度との直接関係を示す。一貫して再現性あるこれらの結果は、全量仕込法により製造されたポリエチレンイミンのためのもので、単量体と水の同重量を使用し、最初55℃に2時間加熱したのち、85℃に温度を保ち、加熱の全時間は12時間であり、1・2-ジクロロエタン開始剤に対するエチレンイミンのモル比は図示のように変化させた。第2図は、水に対するエチレンイミンの重量比が1:1でなく1:8であることにのみ第1図と相違する実験のために得られた同様のデータを示す。

単量体と使用する水の量比の最終重合体溶液に及ぼす影きようは、第3図にグラフをもつて示されており、ここでは横座標は、使用単量体を単量体と使用水の全量の重量%をもつて示してある。1・2-ジクロロエタンに対するエチレンイミンのモル比は198に保たれ、最初55℃の加熱2時間後温度は85℃に維持され、実験の各々は全量仕込法によつて行なわれた。

第4図は、種々の温度で全量仕込法によつて製造された重合体の1重量%を含む水溶液として測定されたポリエチレンイミンの粘度を示すものである。1モルのエチレンイミンに対し0.004モルの量の1・2-ジクロロエタンが使用されエチレンイミン50重量部と水50重量部の水溶液の重合に作用した。グラフによつて示されるように、これらの濃度が使用されるとき生成する重合

体の粘度は、温度が55℃の加熱の最初の2時間後85℃に保たれるとき最大となる。この最初の低温加熱は、この方法の類においては発熱反応を制御するため必要である。第5図は粘度が最大値に至るまで時間と共に増加することを示す。実験条件は上記第4図のために記したものである。第6図は定量仕込法によつて製造されたポリエチレンイミンの粘度に及ぼす温度と反応時間の影きょうを示す。この場合、最大の粘度は、水と開始剤1・2-ジクロロエタンの混合物に、(1)存在する開始剤に対し添加したエチレンイミンのモル比が約107となり、(2)存在する水の67部に対し添加した単量体が88部となるに充分なエチレンイミンを加えたのち、温度75℃を保つ時に得られる。

本発明の重合体の多くは、次の実験によつて示されるようにシリカおよびけい酸鉱物の凝結剤として使用されている。

シリカ70重量%とイラスト・クレ-80重量%を混合することによつて標準スラリーを調製した。10重量%のこの標準スラリーと90重量%の水よりなる原料スラリーを、100ccのシリンダー中でシリンダーの逆転をくりかえすことによつて混合した。0.05重量%のポリエチレンイミンを水溶液中に含む凝結用溶液を8部に分けて加え、シリンダーを緩やかに逆転することによつて各部分毎にスラリーと混合した。例えば1mlの凝結剤溶液を試料に加えるのに、先ず栓を施したシリンダーを8回逆転して試料を混合し、 $\frac{1}{2}$ mlの凝結剤溶液を加え8回逆転し、また別の $\frac{1}{2}$ mlの凝結剤溶液を加え8回逆転しそして最後の $\frac{1}{2}$ mlの凝結剤につき繰返す。最後の凝結剤の添加および混合の後、界面が10mlの水準まで沈降するのに要する時間を記録し、そしてこの読みをスラリーが自由に沈降する全域に亘つて10mlの間隔で続行する。沈降割合は自由沈降域においてインチ/分で表わされる。報告した沈降割合を得るために、全量で5mlのポリエチレンイミン0.05重量%の水溶液が用いられた。

第1表は前に論じた三種の方法の各々によつて製造した代表的試料を、湿潤強サおよび凝結特性の値と共に示すものである。沈降割合は上記の手続きにより決定した。紙に湿潤強サを付与する添加剤として、これらの重合生成物が有用であることは、パルプおよび紙工業の技術協会のT205m-58の方法によつて決定した。各試料は、開

始剤として1・2-ジクロロエタンを使用し単量体濃度50重量%を用いて製造された。各々の場合において、55℃の初期加熱時間2時間ののち85℃の温度が使用され、全量仕込法と分割仕込法が採用された。

次の実施例は、本発明の代表的具体例を記すものである。

実施例1

300mlの水と2.25ml(2.89g)の1・2-ジクロロエタンを、かくはん機、温度計および凝縮器を付した2lの三頸フラスコに入れた。次いでこのフラスコに100gのエチレンイミンを加え反応温度を55℃にあげ溶液を2時間熟成した。かくして2時間後温度を85℃にあげ、1%溶液についての測定粘度がもはや増加しなくなるまで反応を続けた。この全量仕込法によつてまた25%の単量体濃度において製造されたポリエチレンイミンの最終1%溶液の粘度は、100°F(37.8℃)において1.14センチストークスであつた。

実施例2

この実験は上記の全量仕込に従つて、但し単量体濃度50%において実施された。200mlの水、1.6mlの1・2-ジクロロエタンおよび200gのエチレンイミンを使用した。100°F(37.8℃)において測定した最終1%粘度は1.21センチストークスであつた。

実施例3

実施例1に使用したのと同じ装置を、50%の単量体濃度における連続仕込法に使用した。水200mlと1・2-ジクロロエタン1.6mlを反応フラスコに入れた。温度を85℃にあげ、加熱装置を取り外した。エチレンイミン200gを反応温度85℃を保つに足る割合で添加した。添加時間は略2時間であつた。エチレンイミンの全量を加え終つたのち、粘度の上昇が止むまで、温度を85℃に外部から維持することによつて反応を続けた。100°F(37.8℃)における最終1%溶液の粘度は0.96センチストークスであつた。

実施例4

実施例1の装置と同様なものを使用して、水200ml、1・2-ジクロロエタン1.0mlおよびエチレンイミン200gを2lの反応フラスコに導入した。この溶液を55℃に2時間熟成しそれから85℃に2時間加熱した。この時間の終

りに温度を25℃に下げ、1・2-ジクロロエタン1.0ccを追加した。反応温度を次いで85℃にあげ、採取試料が一定の溶液粘度を示すまで続けた。この分割仕込法により、5.0%の単量体濃度において製造したポリエチレンイミンの最終1%溶液の粘度は、100°F(87.8℃)において1.02センチストークスであつた。

実施例5

エチレンイミン200g、水200gおよび1・3-ジクロロプロパン1.82mlを実施例1の手続きに従つて使用した。最終1%溶液の粘度は8.82センチストークスであつた。

実施例6

200gのエチレンイミン、200gの水および2.2mlのジクロロエチルエーテルを実施例2の手続きに従つて使用した。最終1%溶液の粘度は0.86センチストークスであつた。

実施例7

エチレンイミン200g、水200gおよびジクロロメタン1.2mlを実施例2の手続きに従つて使用した。最終1%溶液の粘度は0.88センチストークスであつた。

実施例8

開始剤として使用ハロゲンのえいきょうを、他は同様の実験において、1・2-ジブromoエタンと1・2-ジクロロエタンを使用することによつ

て検討した。水200gおよびエチレンイミン200gを、実施例2の手続きに従つて実施した二つの実験に使用した。最終1%溶液の粘度は開始剤として1・2-ジブromoエタン1.6mlを使用した時2.05センチストークスであり、1・2-ジクロロエタン1.6mlを使用した時は1.21センチストークスであつた。開始剤に対する単量体のモル比は、1・2-ジブromoエタン使用の実験では約2.59であり、1・2-ジクロロエタンを使用する実験では約2.29であつた。

実施例9

エチレンイミン200g、水200gおよびクロホルム0.74mlを実施例2の手続きに従つて使用した。最終1%溶液の粘度は0.85センチストークスであつた。

前記すべての実施例における収率は、反応完結後残留するエチレンイミン単量体がトレースでしかないことを示す分析によつて、エチレンイミンの略100%重合であつた。

同様の結果は前記実施例に使用したエチレンイミンの代りにプロピレンイミン、1・2-ブチレンイミン、2・3-ブチレンイミンまたはイソブチレンイミンを置き換えることによつて得られた。

第 1 表

重合体の 製造方法	単量体対開始剤 モル比	1%粘度 100°F (87.8℃)	沈降凝結割合 インチ/分 ^{cm}	湿潤強サ (kg/cm ²)
定量仕込	2.43	0.96	8.88(8.59)	-----
"	1.66	1.24	4.53(11.50)	5.08(0.857)
"	1.56	2.46	5.84(18.56)	5.65(0.897)
全量仕込	2.58	1.21	4.13(10.50)	4.66(0.827)
"	2.48	1.56	4.47(11.86)	2.82(0.198)
分割仕込	1.80	1.02	8.69(9.88)	5.08(0.857)
"	1.56	2.46	6.19(15.72)	6.98(0.490)
"	6.1	4.56	5.18(18.17)	7.80(0.548)

特許請求の範囲

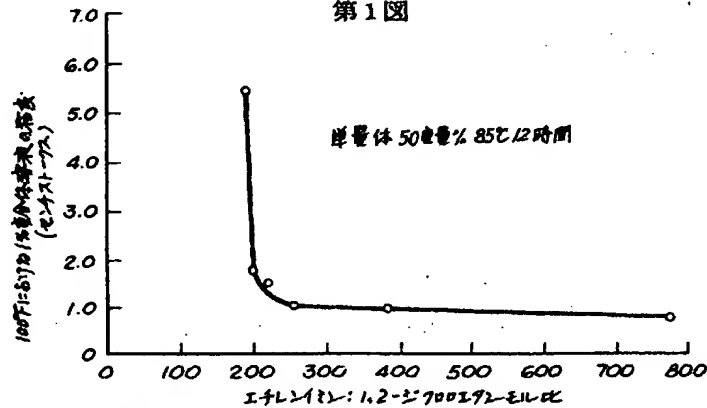
1 水性溶液中、50℃乃至5-75重量%のア

ルキレンイミンを含む水性溶液の沸点の温度でアルキレンイミンの各モル当り0.002乃至0.

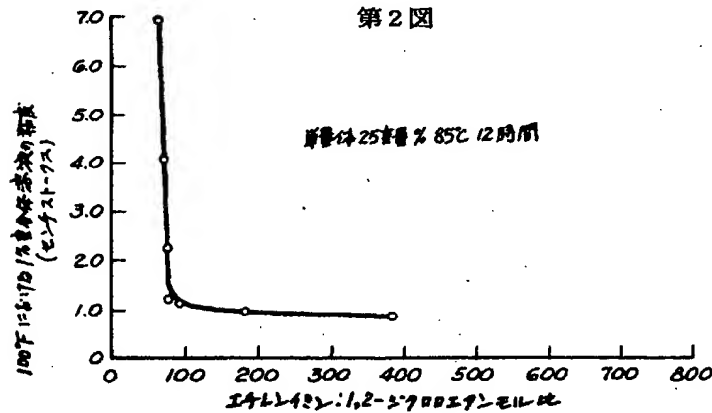
0.2モルの開始剤の存在下で反応を行わしめ、該開始剤は式 RX_n を有するポリハロアルカン〔式中、 R は1-4個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基、 X は塩素原子および/または臭素原子、そして $n=2-6$ である。〕の1種またはそれ以上および/または式 $X_yR'OR'X_y$ を有するポリハロアルキル・エーテル〔式中、 X は前に規定された如くであり、 R' は1-3個の炭素原子を有

する脂肪族炭化水素基、 y は1、2、3もしくは4で、2つの y の合計が分子当り2-6個の塩素および/または臭素原子であるように規定される。〕の1種またはそれ以上であることを特徴とするポリハロ重合開始剤の存在下でアルケンイミンの縮重合により水溶性アルケンイミン重合体溶液を製造する方法。

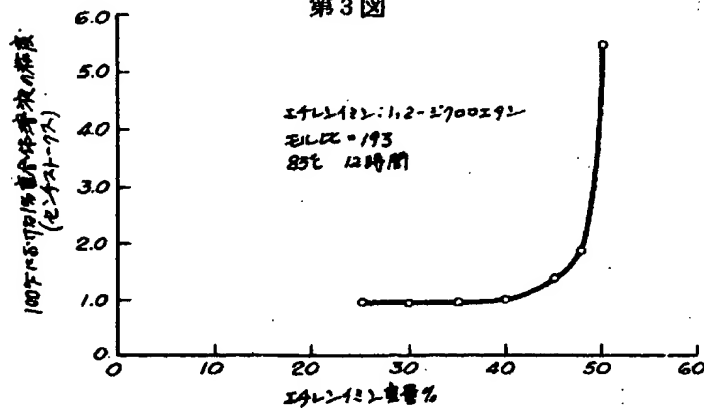
第1図



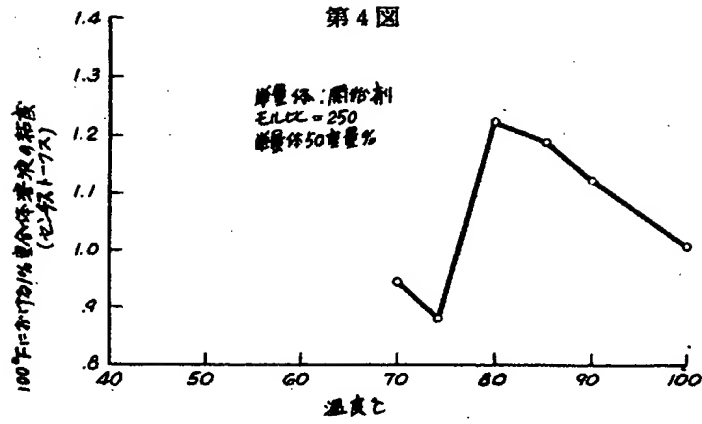
第2図



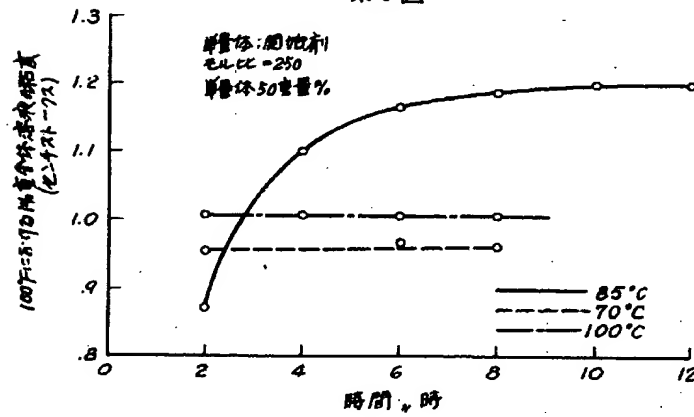
第3図



第4図



第5図



第6図

